

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-017524

(43)Date of publication of application : 20.01.1998

(51)Int.Cl.

C07C 57/07
C07C 51/50
C07C 57/05
C07C 57/075

(21)Application number : 08-165874

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 26.06.1996

(72)Inventor : MITSUNE NORIOKI
YADA SHUHEI
TAKAHASHI KIYOSHI
SEGI TORU

(54) PURIFICATION OF (METH)ACRYLIC ACID

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To distill and purify crude (meth)acrylic acid while excellently inhibiting polymerization by adding a specific polymerization inhibitor and using acetic acid as a by product and an inexpensive copper compound when the crude (meth)acrylic acid obtained by vapor-phase catalytic oxidation of propylene, etc., is distilled and purified.

SOLUTION: When crude (meth)acrylic acid containing water and acetic acid obtained by vapor-phase catalytic reaction of propylene or isobutene is distilled and purified, a mixture as a polymerization inhibitor of (A) an aqueous solution of acetic acid obtained by the distillation and purification process, (B) a copper compound which is copper carbonate or hydroxide and optionally (C) a polymerization inhibitor which is a phenol, an organometallic compound, an N-oxy compound or an amine compound is added to the purification process.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 31.01.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3826435

[Date of registration] 14.07.2006

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The purification method of the acrylic acid characterized by adding at a purification process at least by using as polymerization inhibitor mixture with a kind of copper compound chosen from the water solution of an acetic acid, the copper carbonate, and hydroxide which are obtained at a distillation purification process in the approach of carrying out distillation purification of the ** (meta) acrylic acid containing the water and the acetic acid which are obtained by the gaseous-phase catalytic-oxidation reaction of a propylene or isobutene (meta).

[Claim 2] (Meta) The approach according to claim 1 of adding the copper compound of the 1 - 1000 weight ppm to the solution containing an acrylic acid.

[Claim 3] The process which generates a crude (meta) acrylic acid by the gaseous-phase catalytic-oxidation reaction of the following (meta) acrylic-acid production process, (1) propylene, or isobutene, (2) Carry out azeotropy of the crude (meta) acrylic-acid water solution obtained at the process which absorbs with water the resultant acquired at the process (1), and (3) processes (2) to water, and it is rectified with the solvent which carries out liquid-liquid separation. Obtain light-boiling components, such as water, an acetic acid, and an azeotropy solvent, as an overhead fraction, subsequently carry out liquid-liquid separation of this fraction, and the distilling-column bottom product component of the process which obtains a meltable acetic acid, and water (4) process (3) is rectified from an aqueous-phase side. In the process which rectifies the distilling-column bottom product component obtained at the process which distills an impurity with the boiling point lower than an acrylic acid (meta) out of the overhead, and (5) processes (4), and collects acrylic acids (meta) from the overhead Claim 1st which supplies the mixture of the water solution of an acetic acid and copper compound which were obtained at the process (3) to a process (3), or an approach given in 2.

[Claim 4] An approach given in claim 1 which adds at least a kind of polymerization inhibitor chosen from the group which consists of phenols, an organometallic complex, an N-oxyl compound, and an amine compound with a copper compound thru/or any 1 term of 3.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] This invention relates to the purification method of an acrylic acid (meta). In detail, this invention relates to the purification method of the acrylic acid using the mixture of the water solution of the acetic acid obtained at the distillation purification process of an acrylic acid (meta), and a specific copper compound as polymerization inhibitor (meta).

[0002]

[Description of the Prior Art] (Meta) About the copper compound as polymerization inhibitor in an acrylic acid or the purification process of the ester, or the purification approach using this, the proposal is made [that it is various and] from the former. For example, the copper chloride is proposed by JP,36-7360,B as a polymerization inhibitor of a methyl acrylate, and the approach of using a copper sulfate together with a nitroso compound as a polymerization inhibitor of acrylic ester (meta) is proposed by JP,39-11608,A. Moreover, in the acrylic acid (meta) and the purification process of the ester, the approach using a copper compound like copper acetate as polymerization inhibitor is also indicated by JP,45-17652,A.

[0003] however -- most -- a copper compound -- water -- refractory -- or -- insoluble --
**** -- water -- meltable -- even if -- a polymerization -- prohibition -- ability -- being
inadequate -- etc. -- a sake -- consequent -- as polymerization inhibitor -- using it -- having --
-- a copper compound -- ***** -- as copper acetate or easy water-solubility -- new -- having
combined -- expensive -- copper compounds (for example, dithiocarbamic acid copper etc.) --
using it -- having -- **** -- only -- it is -- a cheap and general-purpose copper compound --
being anxious -- having -- **** . Moreover, since copper carbonate itself calls it poor solubility
to various solvents, although it is also known conventionally that copper acetate will be obtained
by making copper carbonate and an acetic acid react, and it is comparatively more cheaply
[than copper acetate] available, there is no example used as polymerization inhibitor. Because
purification is difficult in refining although it is difficult in order to, accompany the acetic acid of
this oxidation reaction by-product by industrial very complicated actuation on the other hand,
although the acrylic acid obtained by the gaseous-phase catalytic-oxidation reaction of a
propylene or isobutene (meta) generates an acetic acid and water as a by-product, as for an
acetic acid, it is usually common for it to be collected as acetic-acid water and to be processed
as waste water.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] (Meta) The background about the copper compound as polymerization inhibitor for acrylic acids is as having mentioned above. The technical problem of this invention is to offer the purification method of the acrylic acid using a copper compound (meta) cheap as polymerization inhibitor, and general-purpose.

[0005]

[Means for Solving the Problem] this invention person etc. came to complete a header and this invention for the polymerization prohibition effectiveness of having excelled by using the mixed liquor of the acetic-acid water which carries out a byproduction from the refinery process of the acrylic acid obtained by the gaseous-phase catalytic-oxidation reaction of copper carbonate

without the example conventionally used as polymerization inhibitor, etc. a propylene, or isobutene (meta), or the purification object of an acetic acid which carried out the byproduction and water being acquired, as a result of inquiring wholeheartedly, in order to solve the above-mentioned technical problem.

[0006] That is, this invention is in the purification method of the acrylic acid characterized by adding at a purification process at least by using as polymerization inhibitor mixture with a kind of copper compound chosen from the water solution of an acetic acid, the copper carbonate, and hydroxide which are obtained at a distillation purification process (meta) in the approach of carrying out distillation purification of the ** (meta) acrylic acid containing the water and the acetic acid which are obtained by the gaseous-phase catalytic-oxidation reaction of a propylene or isobutene. The approach of this invention is explained to a detail below.

[0007]

[Embodiment of the Invention] In compounding the polymerization prohibition solution which has the polymerization prohibition effectiveness, by the approach of this invention, a kind of copper compound chosen from a copper carbonate and a copper hydroxide as one of the raw materials is used at least. As a copper carbonate, cupric carbonate is mentioned here, for example. Moreover, as a copper hydroxide, the first copper of hydroxylation, the second copper of hydroxylation, etc. are mentioned. The addition of a copper compound is preferably chosen from the 20 ppm or more range of 300 ppm or less below the 1000 weight ppm more than the 1 weight ppm to the solution containing an acrylic acid. Since it is not not only economically desirable, but there is no difference in the polymerization prohibition effectiveness and the trash of a copper compound increases in number in an amount with more [fully] polymerization prohibition effectiveness than this in an amount smaller than this, an environment top is not desirable, either.

[0008] By the approach of this invention, polymerization inhibitor, such as amine compounds, such as N-oxyl compounds, such as organometallic complexes, such as phenols, such as hydroquinone and a methoxy quinone, phenothiazin, and dithiocarbamate copper, 2, 2, 6 and 6, and - tetramethylpiperidine-1-oxyl, a phenylenediamine, and a hexamethylenetetramine, can be used together as polymerization inhibitor in addition to copper carbonate.

[0009] Moreover, by the approach of this invention, molecular oxygen can be used as one of the polymerization inhibitor. Although there are various approaches, such as pure oxygen itself or a thing which diluted pure oxygen with inert gas, such as nitrogen, as the supply approach of molecular oxygen, it is desirable to use air, when the ease of carrying out and safety of acquisition are taken into consideration. the amount of supply of air -- as oxygen -- 0.01 to 5 capacity % -- desirable -- 0.05 to 3 capacity % -- it is the range of 0.1 - 1.0 capacity % more preferably. Although molecular oxygen content gas is fed from the tower, bottom product, or reboiler of a distilling column, the supply approach is also devised for the purpose of improvement in the contact with sufficient effectiveness with monomer liquid, or homogeneity distribution in a distilling column.

[0010] By the approach of this invention, it dissociates from the acrylic acid of the main product as a light-boiling component by one step or two steps or more of distillation actuation, and the acetic acid which is the by-product of the gaseous-phase catalytic-oxidation reaction of a propylene or isobutene, and water are collected as an acetic acid or acetic-acid water. for example, solvents, such as toluene which carries out azeotropy of the crude acrylic acid to water, and carries out liquid-liquid separation, -- rectifying -- as an overhead fraction -- light-boiling components, such as water, an acetic acid, and an azeotropy solvent, -- obtaining -- subsequently -- this fraction -- liquid-liquid separation -- carrying out -- an aqueous-phase side -- water -- a meltable acetic acid is obtained. Thus, the acetic-acid water solution using the acetic acid obtained at a distillation purification process is mixed with copper compounds, such as copper carbonate or copper hydroxide, and a polymerization prohibition solution is prepared. Although there is especially no limit, when the effectiveness of distillation etc. is taken into consideration, 5 % of the weight or more is [that the acetic acid more than equimolar should just exist in a system to a copper compound] preferably desirable [as for the concentration of this acetic acid or an acetic-acid underwater acetic acid] 1% of the weight or more. If there is a

certain situation which is not desirable on a process when acetic-acid concentration is high, when reducing concentration, it can dilute with water, and can adjust and use for suitable concentration. The water to be used has desirable water which any of water newer than the outside of a system or the water generated and collected in the process are sufficient as, and was collected from a viewpoint of profitability in the process.

[0011] Although especially a limit does not have it, since the preparation approach of the copper acetate from a copper compound and acetic-acid water is mixing of ** (copper compound) and liquid (acetic-acid water), its approach of mixing with a stirred tank is desirable. Although it is more desirable to carry out at an elevated temperature comparatively in order for mixed temperature to raise the dissolution with a copper compound and acetic-acid water and/or a reaction rate, a desirable temperature requirement is 40 degrees C or more 80 degrees C or less. Moreover, although mixing time changes with mixed temperature, it is usually chosen from less than 1 hour 1 minute or more. If shorter than this, reacting [of a copper compound and an acetic acid] will become inadequate, and even if it makes it longer than this, big effectiveness is not acquired, but effectiveness only worsens.

[0012] In the acetic acid(water) collected, the acrylic acid dealt with in a process, an acrylic-acid dimer, an acrylic-acid trimer, a maleic acid (anhydrous), formic acid, an acetaldehyde, formaldehyde, a propionic acid, a furfural, a crotonic acid, a benzoic acid, benzofuran, a terephthalic acid, isophthalic acid, etc. may be contained. These matter dealt with in a process does not have effect in this invention in any way, and although it can be used mixing, generally from a viewpoint of industrial profitability, few things are desirable [mixing].

[0013]

[Example] Although an example is given to below and this invention is more concretely explained to it, this invention is not limited to an example, unless the summary of **** is exceeded.

[0014] 0.6g [of cupric carbonate] (5.0mmol) and hydroquinone 3.8g was added in 95.6g (7-% of the weight acetic-acid content) of acetic-acid water which refined the crude acrylic acid obtained by the example-1 propylene gaseous-phase contact oxidization method in the multistage distilling column, and was obtained, it stirred at 50 degrees C for 30 minutes, and the water solution of polymerization inhibitor was obtained. The polymerization inhibitor which carries out cooling crystallization of the acrylic acid after distillation purification further, and is contained in a minute amount on the other hand was removed. Thus, the previous polymerization inhibitor water solution was mixed with the obtained high grade acrylic acid by 200:1, and, in addition to ampul tubing, the induction period of self-polymerization was measured at 130 degrees C under the air ambient atmosphere. Measurement was measured by the approach of sensing generation of heat by the heat of polymerization at temperature. A result is shown in a table -1.

[0015] It experimented like the example -1 except having replaced with example -2 cupric carbonate, and having carried out the 5.0mmol activity of the second copper of hydroxylation. A result is shown in a table -1.

[0016] The induction period of the self-polymerization of an acrylic acid was measured by the same approach as an example -1 except having added 1.0g (5.0mmol) and hydroquinone 3.8g for the cupric acetate to 95.2g of waste acetic acids instead of cupric carbonate in example of comparison -1 example -1. A result is shown in a table -1.

[0017] The induction period of the self-polymerization of an acrylic acid was measured by the same approach as an example -1 except having added example of comparison-2 hydroquinone 190ppm to the acrylic acid which carried out [above-mentioned] crystallization processing. A result is shown in a table -1.

[0018] The induction period of the self-polymerization of an acrylic acid was measured by the same approach as an example -1 except having added the 50 ppm of the second copper of example of comparison-triacetic acid to the acrylic acid which carried out [above-mentioned] crystallization processing. A result is shown in a table -1.

[0019]

[A table 1]

表 - 1

	重合防止剤 (ppm)	誘導期間 (分)
実施例-1	炭酸第二銅(50;酢酸第二銅基準)+ハイドロキノン(190)	226
比較例-1	酢酸第二銅(50) + ハイドロキノン(190)	198
比較例-2	ハイドロキノン (190)	26
比較例-3	酢酸第二銅 (50)	47
実施例-2	水酸化第二銅(50) + ハイドロキノン(190)	205

[0020]

[Effect of the Invention] According to this invention, in the approach of carrying out distillation purification of the acrylic acid (meta), copper acetate and the polymerization prohibition effectiveness more than equivalent can be acquired by adding the mixture of a cheap copper compound like copper carbonate as polymerization inhibitor, and the water solution of the acetic acid obtained at a purification process at a purification process.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-17524

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月20日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C	57/07	2115-4H	C 0 7 C	57/07
	51/50	2115-4H		51/50
	57/05	2115-4H		57/05
	57/075	2115-4H		57/075

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平8-165874	(71) 出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22) 出願日	平成8年(1996) 6月26日	(72) 発明者	三根 法興 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市事業所内
		(72) 発明者	矢田 修平 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市事業所内
		(72) 発明者	高橋 潔 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市事業所内
		(74) 代理人	弁理士 長谷川 暁司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 (メタ) アクリル酸の精製法

(57) 【要約】

【課題】 重合禁止剤として安価で汎用的な銅化合物を用いる(メタ)アクリル酸の精製法の提供。

【解決手段】 プロピレン又はイソブテンの気相接触酸化反応により得られる水及び酢酸を含有する粗(メタ)アクリル酸を蒸留精製する方法において、蒸留精製工程で得られる酢酸の水溶液と銅の炭酸塩及び水酸化物から選ばれた少なくとも一種の銅化合物との混合物を重合禁止剤として精製工程に添加する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 プロピレン又はイソブテンの気相接触酸化反応により得られる水及び酢酸を含有する粗（メタ）アクリル酸を蒸留精製する方法において、蒸留精製工程で得られる酢酸の水溶液と銅の炭酸塩及び水酸化物から選ばれた少なくとも一種の銅化合物との混合物を重合禁止剤として精製工程に添加することを特徴とする（メタ）アクリル酸の精製法。

【請求項2】 （メタ）アクリル酸を含む溶液に対し、1～1000重量ppmの銅化合物を添加する請求項1に記載の方法。

【請求項3】 下記（メタ）アクリル酸製造工程、

（1）プロピレン又はイソブテンの気相接触酸化反応により粗製（メタ）アクリル酸を生成する工程、

（2）工程（1）で得られた反応生成物を水で吸収する工程、

（3）工程（2）で得られた粗製（メタ）アクリル酸水溶液を、水と共沸し、且つ、液液分離する溶剤と共に精溜して、塔頂留分として水、酢酸及び共沸溶媒等の軽沸成分を得、次いでこの留分を液液分離し、水相側より水可溶な酢酸を得る工程、

（4）工程（3）の蒸留塔ボトム成分を精溜して、塔頂より（メタ）アクリル酸よりも沸点の低い不純物を留去する工程、

（5）工程（4）で得られた蒸留塔ボトム成分を精溜して、塔頂より（メタ）アクリル酸を回収する工程、において、工程（3）で得られた酢酸の水溶液と銅化合物との混合物を工程（3）に供給する請求項第1又は2に記載の方法。

【請求項4】 フェノール類、有機金属錯体、N-オキシル化合物及びアミン化合物からなる群から選ばれた少なくとも一種の重合禁止剤を銅化合物と共に添加する請求項1ないし3のいずれか1項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は（メタ）アクリル酸の精製法に関する。詳しくは、本発明は、（メタ）アクリル酸の蒸留精製工程で得られる酢酸の水溶液と特定の銅化合物との混合物を重合禁止剤として用いる（メタ）アクリル酸の精製法に関する。

【0002】

【従来の技術】 （メタ）アクリル酸又はそのエステルの精製工程における重合禁止剤としての銅化合物又はこれを用いる精製方法については従来からいろいろと提案がなされている。例えば、特公昭36-7360号公報にはアクリル酸メチルの重合防止剤として銅の塩化物が提案されており、特開昭39-11608号公報には、

（メタ）アクリル酸エステルの重合防止剤として硫酸銅をニトロソ化合物と併用する方法が提案されている。また、（メタ）アクリル酸及びそのエステルの精製工程に

において酢酸銅のような銅化合物を重合禁止剤として用いる方法も特開昭45-17652号公報に記載されている。

【0003】 しかしながら、大部分の銅化合物は水に難溶若しくは不溶であったり、水に可溶であっても重合禁止能が不十分である等のため、結果的に重合禁止剤として使用される銅化合物としては酢酸銅、若しくは、易水溶性として新たに化合した高価な銅化合物（例えば、ジチオカルバミン酸銅等）が使用されているのみであり、安価で汎用的な銅化合物が切望されていた。また、炭酸銅と酢酸を反応させることにより酢酸銅が得られることも従来より知られているが、炭酸銅そのものは種々の溶媒に対し難溶性ということもあり、酢酸銅より比較的安価に入手可能であるにも拘らず重合禁止剤として用いられた例はない。一方、プロピレン又はイソブテンの気相接触酸化反応により得られる（メタ）アクリル酸は、副生物として酢酸、及び、水を生成するが、本酸化反応副生成物の酢酸は工業的には、非常に煩雑な操作を伴うため困難ではあるが精製したり、又、精製が困難な故に、通常酢酸は酢酸水として回収され廃水として処理されるのが一般的である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 （メタ）アクリル酸用重合禁止剤としての銅化合物に関する背景は上述した通りである。本発明の課題は、重合禁止剤として安価で汎用的な銅化合物を用いる（メタ）アクリル酸の精製法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、従来重合禁止剤として使用された例の無い炭酸銅等とプロピレン又はイソブテンの気相接触酸化反応により得られる（メタ）アクリル酸の精製プロセスより副生する酢酸水、或いは、副生した酢酸の精製物と水との混合液を用いることにより優れた重合禁止効果が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】 即ち、本発明は、プロピレン又はイソブテンの気相接触酸化反応により得られる水及び酢酸を含有する粗（メタ）アクリル酸を蒸留精製する方法において、蒸留精製工程で得られる酢酸の水溶液と銅の炭酸塩及び水酸化物から選ばれた少なくとも一種の銅化合物との混合物を重合禁止剤として精製工程に添加することを特徴とする（メタ）アクリル酸の精製法、にある。以下本発明の方法について詳細に説明する。

【0007】

【発明の実施の形態】 本発明の方法では、重合禁止効果を有する重合禁止溶液を合成するに当たり、原料の一つとして銅の炭酸塩及び水酸化物から選ばれた少なくとも一種の銅化合物を用いる。ここで銅の炭酸塩としては、例えば炭酸第二銅が挙げられる。また、銅の水酸化物と

しては、水酸化第一銅、水酸化第二銅等が挙げられる。銅化合物の添加量は、アクリル酸を含む溶液に対し1重量ppm以上1000重量ppm以下、好ましくは、20ppm以上300ppm以下の範囲より選ばれる。これより少ない量では、重合禁止効果が十分ではなく、また、これより多い量では重合禁止効果に差がなく、経済的に好ましくないばかりでなく、銅化合物の廃棄物も増えるため、環境上も好ましくない。

【0008】本発明の方法では、重合禁止剤として炭酸銅以外に、ハイドロキノン、メトキシキノンのフェノール類、フェノチアジン、ジチオカーバメイト銅等の有機金属錯体、2, 2, 6, 6, -テトラメチルピペリジン-1-オキシル等のN-オキシル化合物、フェニレンジアミン、ヘキサメチレンテトラミン等のアミン化合物等の重合禁止剤を併用できる。

【0009】また、本発明の方法では、重合禁止剤の一つとして分子状酸素を用いることができる。分子状酸素の供給方法としては、純酸素そのもの、或いは、純酸素を窒素等の不活性ガスで希釈したもの等種々の方法があるが、入手のし易さ及び安全性を考慮すると空気を用いるのが好ましい。空気の供給量は酸素として0.01~5容量%、好ましくは、0.05~3容量%、より好ましくは、0.1~1.0容量%の範囲である。分子状酸素含有ガスは、蒸留塔の塔部、ボトム又はリボイラーから送入されるが、モノマー液との効率のよい接触又は蒸留塔内での均一分散の向上を目的として供給方法も工夫される。

【0010】本発明の方法では、プロピレン又はイソブテンの気相接触酸化反応の副生成物である酢酸、及び水を主生成物のアクリル酸から軽沸成分として一段或いは二段以上の蒸留操作で分離して酢酸或いは酢酸水として回収する。例えば、粗製アクリル酸を水と共沸し、且つ、液液分離するトルエン等の溶剤と共に精留して、塔頂留分として水、酢酸及び共沸溶媒等の軽沸成分を得、次いでこの留分を液液分離し、水相側より水可溶性酢酸を得る。このようにして蒸留精製工程で得られる酢酸を用いた酢酸水溶液を炭酸銅又は水酸化銅等の銅化合物と混合して重合禁止溶液を調製する。該酢酸或いは酢酸水中の酢酸の濃度は、銅化合物に対して等モル以上の酢酸が系内に存在すればよく、特に制限はないが、蒸留の効率等が考慮される場合は1重量%以上、好ましくは5重量%以上が好ましい。酢酸濃度が高い場合にプロセス上何らかの好ましくない状況があれば、濃度を低下させる場合には水で希釈して、適切な濃度に調整して用いることができる。使用する水は、系外よりの新しい水、或いはプロセスで発生し回収された水のいずれでもよく、経済性の観点からは、プロセスで回収された水が好ましい。

【0011】銅化合物と酢酸水からの酢酸銅の調製方法は、特に制限は無いが、固(銅化合物)・液(酢酸水)

の混合であるので攪拌槽にて混合する方法が好ましい。混合温度は、銅化合物と酢酸水との溶解、及び/又は反応速度を高めるためには比較的高温で行う方が好ましいが、好ましい温度範囲は、40℃以上80℃以下である。また、混合時間は、混合温度により異なるが、通常、1分以上1時間以内より選ばれる。これより短いと銅化合物と酢酸の反応が不十分となり、又、これより長くしても大きな効果が得られず、効率が悪くなるだけである。

【0012】回収される酢酸(水)中には、プロセスで取り扱われるアクリル酸、アクリル酸ダイマー、アクリル酸トリマー、(無水)マレイン酸、蟻酸、アセトアルデヒド、ホルムアルデヒド、プロピオン酸、フルフラール、クロトン酸、安息香酸、ベンゾフラン、テレフタル酸、イソフタル酸等が含まれる場合がある。プロセスで取り扱われるこれらの物質は、本発明に何ら影響無く、混入したままで使用できるが、工業的経済性の観点からは、一般に混入は少ないことが好ましい。

【0013】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明ははその要旨を越えない限り実施例に限定されるものではない。

【0014】実施例-1

プロピレン気相接触酸化法により得られた粗製アクリル酸を多段の蒸留塔にて精製して得られた酢酸水(7重量%酢酸含有)95.6gに炭酸第二銅0.6g(5.0mmol)及びハイドロキノン3.8gを添加して50℃で30分攪拌して重合禁止剤の水溶液を得た。一方、蒸留精製後のアクリル酸を更に冷却晶析して微量に含まれる重合禁止剤を除去した。このようにして得られた、高純度アクリル酸と先の重合禁止剤水溶液を200:1で混ぜアンブル管に加え、空気雰囲気下、130℃で自己重合の誘導期間を測定した。測定は重合熱による発熱を温度で感知する方法で測定した。結果を表-1に示す。

【0015】実施例-2

炭酸第二銅に代えて水酸化第二銅を5.0mmol使用した以外は実施例-1と同様に実験を行った。結果を表-1に示す。

【0016】比較例-1

実施例-1において炭酸第二銅の代わりに酢酸第二銅を1.0g(5.0mmol)及びハイドロキノン3.8gを廃酢酸95.2gに添加した以外は実施例-1と同様の方法でアクリル酸の自己重合の誘導期間を測定した。結果を表-1に示す。

【0017】比較例-2

ハイドロキノン190ppmを上記晶析処理したアクリル酸に添加した以外は実施例-1と同様の方法でアクリル酸の自己重合の誘導期間を測定した。結果を表-1に示す。

【0018】比較例-3

* 自己重合の誘導期間を測定した。結果を表-1に示す。

酢酸第二銅50ppmを上記晶析処理したアクリル酸に

【0019】

添加した以外は実施例-1と同様の方法でアクリル酸の*

【表1】

表 - 1

	重合防止剤 (ppm)	誘導期間 (分)
実施例-1	炭酸第二銅(50;酢酸第二銅基準)+ヒドロキノン(190)	226
比較例-1	酢酸第二銅(50) + ヒドロキノン(190)	199
比較例-2	ヒドロキノン (190)	26
比較例-3	酢酸第二銅 (50)	47
実施例-2	水酸化第二銅(50) + ヒドロキノン(190)	205

【0020】

※ような安価な銅化合物と精製工程で得られる酢酸の水溶液との混合物を精製工程に添加することにより酢酸銅と同等以上の重合禁止効果を得ることができる。

【発明の効果】本発明によれば、(メタ)アクリル酸を蒸留精製する方法において、重合禁止剤として炭酸銅の※

フロントページの続き

(72)発明者 世木 徹

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市事業所内